

L4 ANSWER 14 OF 18 HCPLUS COPYRIGHT 2001 ACS  
AN 1994:702266 HCPLUS Full-text  
DN 121:302266  
TI Resorcin-based polycarbonate compositions with good moldability and gloss  
IN Sakashita, Takeshi; Shimoda, Tomoaki; Nagai, Koji  
PA Ge Plastics Japan Ltd, Japan  
SO Japan Kokai Tokkyo Koho, 15 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DT Patent  
LA Japanese  
IC ICM C08L069-00  
      ICS C08L069-00; C08G064-04; C08K005-13; C08K005-15; C08K005-36;  
          C08K005-49; C08K005-55  
CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 06136252	A2	19940517	JP 1992-284708	19921022

AB The compns., with good chemical and heat resistance, comprise polycarbonates from resorcin or its derivs. and aromatic dihydroxy compds. and other thermoplastics. A molding from a mixture of 40% Valox 315 and 60% bisphenol A-diphenylcarbonate-resorcin copolymer showed good moldability and gloss.  
ST resorcin polycarbonate blend molding gloss; bisphenol polycarbonate blend chem resistant; moldable diphenylcarbonate polycarbonate blend  
IT Chemically resistant materials  
      (resorcin-based polycarbonate compns. with good moldability and gloss)  
IT Polycarbonates, uses  
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
      (resorcin-based polycarbonate compns. with good moldability and gloss)  
IT 9003-56-9, ABS 9011-14-7D, PMMA, oxazinyl-containing 24968-12-5, Valox 315  
26061-90-5, Bondfast E 147041-56-3  
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
      (resorcin-based polycarbonate compns. with good moldability and gloss)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136252

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 69/00	L P U	9363-4J		
	L P S	9363-4J		
C 08 G 84/04	N P T	9362-4J		
C 08 K 5/13	K K J	7242-4J		
5/15	K K J	7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数7(全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-284708	(71)出願人	3900000103 日本ジーイープラスチックス株式会社 東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号
(22)出願日	平成4年(1992)10月22日	(72)発明者	阪下 健 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 日本ジーイープラスチックス株式会社内
		(72)発明者	下田 知明 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 日本ジーイープラスチックス株式会社内
		(72)発明者	長井 孝司 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 日本ジーイープラスチックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】共重合ポリカーボネート系樹脂組成物

## (57)【要約】

【目的】本発明は、機械的特性、耐熱性、透明性などに優れるとともに耐薬品性に優れ、しかも流動特性などの成形性もより一層向上され、色相、表面光沢性などの外観に優れた成形体を形成することができる共重合ポリカーボネート系樹脂組成物を提供することを目的としている。

【構成】本発明に係る共重合ポリカーボネート系樹脂組成物は、

[A] (i) レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーボネートと、

[B] [A]共重合ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂と

からなる。本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、上記[A]および[B]に加えて、さらに[C]添加剤を含んでいることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] (i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーボネートと。

【B】 [A] 共重合ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂と  
からなることを特徴とする共重合ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項2】 [A] (i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーボネートと。

【B】 [A] 共重合ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂と、

【C】 添加剤と

とかなることを特徴とする共重合ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項3】 前記[A] 共重合ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位を2~90モル%の量で含有していることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項4】 前記[A] 共重合ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位を2~40モル%の量で含有していることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項5】 前記(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンが、レゾルシンであることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項6】 [B] [A] 共重合ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂が、

レゾルシンまたは置換レゾルシンから誘導される構成単位を含まないポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、芳香族ビニル・ジエン・シアン化ビニル共重合体からなる群より選ばれることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項7】 [C] 添加剤が、(イ)  $pK_a$  値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または核酸性化合

物から形成される誘導体、(ロ) リン化合物、(ハ) エボキシ化合物および(ニ) フェノール系安定剤からなる群から選ばれることを特徴とする請求項2に記載の共重合ポリカーボネート系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、機械的特性、耐熱性、透明性に優れるとともに、耐薬品性および流動性などの成形性も向上され、色相、表面光沢性に優れた成形体を形成することができる共重合ポリカーボネート系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、各種機械部品、光学用ディスク、自動車用部品などに広く用いられている。

【0003】 上記のような特性を有する従来のポリカーボネートは、通常、ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物と、ホスゲンとを直接反応させる界面重合法によって製造されている。また炭酸ジエチルと上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物とを溶融重縮合してポリカーボネートを製造する方法も知られている。

【0004】 ところでこのようなポリカーボネートは、通常、ガラス転移温度( $T_g$ )が高く、該ポリカーボネートをたとえば光学用ディスクなどに成形する際には、流動性を上げるため高温で溶融して用いている。

【0005】 一般的に、ポリマーは高温における溶融時間が長い程、透明性あるいは色相が低下するなど、その成形品に影響を受けやすい。このため、ポリカーボネートの流动性を向上させることができれば、成形時の熱の影響が少ない成形品が得られるようになるとともに、成形サイクルが早くなり、生産歩留りも上がるなど成形性も向上する。

【0006】 このためポリカーボネートが本来有する特性を損なうことなく、しかも流動性、成形性により優れ、透明性および色相に優れた成形体を形成することができるポリカーボネートの出現が望まれていた。

【0007】 本発明者は、上記のような従来技術に鑑みて、機械的特性などに優れるとともに流動性にも優れたポリカーボネート組成物を得るべく、鋭意研究した結果、芳香族ジヒドロキシ化合物構成単位として少なくともレゾルシンまたは置換レゾルシンから誘導される構成単位を含む共重合ポリカーボネートは、ポリカーボネートが本来有する優れた機械的特性、耐熱性、透明性などに優れるとともに流動性、成形性にも優れていることを見出し、さらにこのような共重合ポリカーボネートに他の熱可塑性樹脂を配合してなる共重合ポリカーボネート系樹脂組成物は、機械的特性、耐熱性、透明性などに優れるとともに流動性、成形性にも優れているを見出

して、本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、機械的特性、耐熱性、透明性などに優れるとともに耐薬品性に優れ、しかも流動特性などの成形性もより一層向上され、色相、表面光沢性などの外観に優れた成形体を形成することができる共重合ポリカーボネート系樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る共重合ポリカーボネート系樹脂組成物は、

【A】(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーボネートと、

【B】【A】共重合ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂とからなることを特徴としている。

【0010】このようなくB]他の熱可塑性樹脂は、

【A】以外のポリカーボネート系樹脂、ポリエチル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂または芳香族ビニル・ジエン・シアノ化ビニル共重合体であることが好ましい。

【0011】本発明に係る共重合ポリカーボネート系樹脂組成物は、上記【A】および【B】に加えて、さらに【C】添加剤を含んでいることが好ましい。この【C】添加剤は、(イ)  $pK_a$  値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または酸性化合物から形成される誘導体、(ロ) リン化合物、(ハ) エボキシ化合物および(ニ) フェノール系安定剤からなる群から選ばれることが好ましい。

【0012】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る共重合ポリカーボネート系樹脂組成物について説明する。まず本発明で用いられる【A】共重合ポリカーボネートについて説明する。

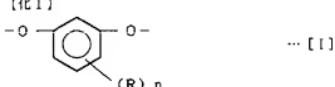
【0013】この【A】共重合ポリカーボネートは、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物

とを共重合させてなり、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位と、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物から誘導される構成単位とを含有している。

【0014】このような(i)レゾルシンまたは置換レゾルシンから誘導される構成単位は、以下のような一般式

【0015】

【化1】



【0016】上記式【1】において、Rはそれぞれ炭素

数1~10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、また20はハロゲンであり、同一であっても異なっていてもよい。nは0~4の整数である。

【0017】このような(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンとしては、具体的に、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-t-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、2,3,4,5-テトラフルオロレゾルシン、2,3,4,5-テトラブロムレゾルシンなどが挙げられる。

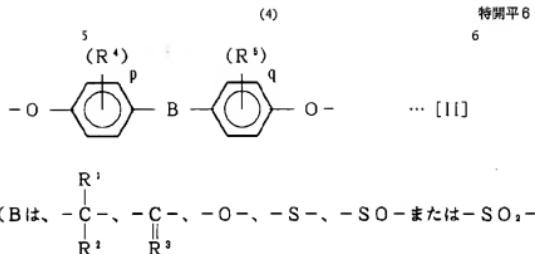
【0018】これらのうち、レゾルシンが特に好み30い。本発明で用いられる【A】共重合ポリカーボネートでは、このような(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位は、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とするとき、100モル%未満の量で含有されているが、好ましくは2~90モル%、さらに好ましくは2~40モル%の量で含有されている。

【0019】(ii)レゾルシンおよび/または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位は、特に限定はされず、通常ポリカーボネートを

40 形成している下記のような芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位であってよい。

【0020】

【化2】



【0021】であり、R<sup>1</sup> やおよびR<sup>2</sup> は水素原子または1価の炭化水素基であり、R<sup>2</sup> は2価の炭化水素基である。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、ハロゲンまたは1価の炭化水素基であり、これらは、同一であっても異なっていてよい。p、q は0～4の整数を表す。) このような(iii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、たとえばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)ブロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-2-プロモフェニル)ブロパンなどのビス(ヒドロキシリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシリールスルホン類などが挙げられる。

【0022】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。また上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して炭酸結合を形成しうる化合物(iii)としては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリカルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジカルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどの炭酸ジエステル、およびホスゲンなどのハロゲン化

カルボニル化合物、などが挙げられる。

【0023】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。本発明で用いられる【A】共重合ポリカーボネートは、上記のような構成単位以外に、ジカルボン酸、ジカルボン酸エステルまたはジカルボン酸ハロゲン化物から誘導される構成単位を含有してもよい。この構成単位は、ポリエステルポリカーボネートである。

【0024】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハロゲン化物としては、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、デカン二酸、デカニン二酸、セバシン酸ジフェニル、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル、デカニン二酸ジフェニル、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、セバシン酸クロリド、デカニン二酸クロリド、デカニン二酸クロリドなどを挙げることができる。

【0025】【A】共重合ポリカーボネート中には、このようなポリエステルポリカーボネート単位が、50モル%以下、好ましくは30モル%以下の量で存在してもよい。

【0026】また【A】共重合ポリカーボネートは、本発明の目的を損なわない範囲で、1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物とから誘導される構成単位を含有してもよい。

【0027】このような多官能化合物としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を3個以上有する化合物が好ましく、特にフェノール性水酸基を3個以上有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、たとえば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,

2',2'-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ , $\alpha$ ', $\alpha$ '-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、 $\alpha$ , $\alpha$ ', $\alpha$ '-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブタン-2,1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,2-ビス[4,4-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-ブタノン、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

7

【0028】これらのうち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソブロビルベンゼンなどが好み。このような構成単位は、共重合ポリカーボネート中の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とした場合に、通常、3モル%以下好ましくは0、1~2モル%さらに好ましくは0、1~1モル%の量で存在していよい。

【0029】上記のような本発明で用いられる[A]共重合ポリカーボネートは、ガラス転移温度( $T_g$ )が、通常、100~150°C、好ましくは110~135°Cである。

【0030】また熱分解温度は、通常、350~380°C、好ましくは360~380°Cである。さらにJIS K 7210に準拠して、温度300°C、荷重1.2Kgの条件下測定したメルトフローレート(MFR)は、通常、5~100g/10分、好ましくは8~50g/10分である。

【0031】本発明で用いられる[A]共重合ポリカーボネートは、機械的特性、耐熱性、透明性ならびに色相に優れるとともに、耐薬品性にも優れ、流动性などの成形性にも優れている。

【0032】特に本発明で用いられる[A]共重合ポリカーボネートは、(i)レゾルシンまたは置換レゾルシン\*



【0037】上記式[III]において、Rはそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基またはそのハログン化物、またはハログンであり、同一であっても異なっていてよい。nは0~4の整数である。

【0038】このような置換レゾルシンとして、具体的には、前述の化合物が用いられる。これらのうちでは、レゾルシンが好ましく用いられる。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0039】本発明では、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、このような(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンは、芳香族ジヒドロキシ化合物中100%未満の量で用いられるが、好ましくは2~90モル%、さらに好ましくは2~40モル%の量で用いられ

\*から誘導される構成単位を含まない従来のポリカーボネートと比較してMFR(g/10分)が大きく、流動性などの成形性に優れている。

【0033】上記のような[A]共重合ポリカーボネートは、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを用いて製造されるが、製造方法は、特に限定されない。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して炭酸結合を形成しうる化合物としてホスゲンなどのハログン化カルボニルを用いる界面法および溶液法、炭酸ジエステルを用いる溶融法、固相重合法などにより製造される。

【0034】本発明では、これらのうち溶融重合法が好ましく、以下にその詳細を説明する。本発明では、共重合ポリカーボネートを溶融重合法により製造するに際して、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび/または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとが用いられる。

【0035】本発明で用いられるレゾルシンおよび置換レゾルシンは、下記一般式[III]で表される。

【0036】

【化3】

… [III]

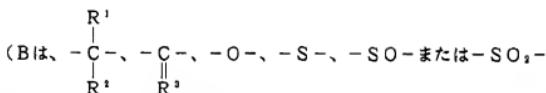
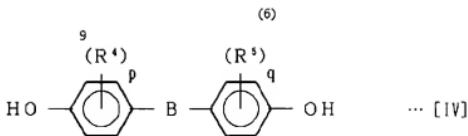
30 る。

【0040】また(ii)レゾルシンおよび/または置換レゾルシン以外の他の芳香族ジヒドロキシ化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物を100モル%としたとき、好ましくは98~10モル%、さらに好ましくは98~60モル%の量で用いられる。

【0041】このようなレゾルシンおよび/または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物は、特に限定されないが、通常は、下記式[IV]で示される化合物、さらに下記[IV]のフェニル基に脂族基やハログン基が置換された化合物などが挙げられる。

【0042】

【化4】



【0043】であり、R<sup>1</sup> よりもR<sup>2</sup> は水素原子または1価の炭化水素基であり、R<sup>3</sup> は2価の炭化水素基である。またR<sup>4</sup> よりもR<sup>5</sup> は、ハロゲンまたはまたは1価の炭化水素基であり、これらは、同一であっても異なっていてもよい。p よりもq は0～4の整数である。)

このような芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的には上述したような化合物が挙げられる。

【0044】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましく用いられる。また炭酸ジエステルとしては、具体的には上述したような化合物が挙げられる。

【0045】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。本発明では共重合ポリカーボネートを製造するに際して、炭酸ジエステルを10モル%とした場合に、炭酸ジエステルは、好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは3モル%以下の量でジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有していてよい。

【0046】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、具体的には上述したような化合物が挙げられる。本発明では、ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような炭酸ジエステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、0.95～1.30モル好ましくは1.01～1.20モルの量で用いられることが望ましい。

【0047】また本発明では、ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとともに、上述のような1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物を用いることもできる。

【0048】多官能化合物が用いられる時は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、通常は0.03モル以下好ましくは0.001～0.02モルさらに好ましくは0.001～0.01モルの量で用いられる。

【0049】本発明では、上記のようなレゾルシンおよび/または置換レゾルシンを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させることができ。

【0050】このようなアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物(a)としては、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコラートなどが好ましく挙げられる。

【0051】より具体的には、このようなアルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リソ酸水素二ナトリウム、リソ酸水素二カリウム、リソ酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが用いられる。

【0052】またアルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが用いられる。

【0053】これら化合物は単独あるいは組み合わせて用いることができる。このようなアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物(a)は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、通常、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 2 \cdot 5 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。

【0054】アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物(a)の使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである

11 と、重合活性を高く維持できるとともに、得られる共重合ポリカーボネートの性質に悪影響を及ぼさない量で酸性化合物(後述する)を添加して、これら化合物が示す塩基性を充分に中和するかあるいは弱めることができ、色相、耐熱性、耐水性および耐候性に優れ、かつ長時間の溶融安定性に優れた共重合ポリカーボネートを得ることができる。

【0055】本発明では、触媒として、上記のような(a)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物とともに、(b)塩基性化合物および/または(c)ホウ酸化合物を用いることができる。

【0056】このよう塩基性化合物(b)としては、たとえば高温で易分解性あるいは揮発性の含窒素塩基性化合物が挙げられる。具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

【0057】テトラメチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Me}_2\text{N}(\text{OH})_2$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Et}_2\text{N}(\text{OH})_2$ )、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Bu}_2\text{N}(\text{OH})_2$ )、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド( $\phi-\text{CH}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{OH}$ )などのアルキルアリール、アルアリル基などを有するアンモニウムヒドロオキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 $\text{R}_3\text{NH}$ (式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである)で示される二級アミン類、 $\text{RNH}_2$ (式中Rは上記と同じである)で示される一級アミン類、ビリジン、ジメチルアミノビリジン、ピロリジンビリジンなどのビリジン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Bu}_4\text{NBP}_4^-$ )、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Me}_4\text{NBP}_4^-$ )などの塩基性塩。

【0058】これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、特に金属不純物の少ない電子用テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましく用いられる。

【0059】また(c)ホウ酸化合物としては、ホウ酸および下記一般式で示されるホウ酸エステルなどが挙げられる。

B(O<sub>n</sub>)(OH)<sub>4-n</sub>

式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリルなどで、nは1、2または3である。

【0060】このようホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

【0061】本発明で触媒として用いられる好ましい組合せとしては、(a)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物とからなる組合せが挙げられる。

【0062】この際、(a)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物は上記のような量で用いられ、(b)含窒素塩基性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。(b)含窒素塩基性化合物の使用量が芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであると、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、さらに色相、耐熱性および耐水性などに優れた共重合ポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0063】このよう(a)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物とを組合せた触媒は、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調が改良され、透明性に優れた高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができる。

【0064】また本発明では、(a)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物と、(c)ホウ酸またはホウ酸エステルとの組合せからなる触媒、さらに、(a)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物と、(c)ホウ酸またはホウ酸エステルとの組合せからなる触媒が好ましく用いられる。

【0065】このよう組合せからなる触媒において、(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物および(b)含窒素塩基性化合物は、上記したような量で用いられることが好ましい。

【0066】(c)ホウ酸またはホウ酸エステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。

【0067】(c)ホウ酸またはホウ酸エステルの使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであると、熟老化後に分子量の低下を起こしにくく、さらに色相、耐熱性および耐水性に優れた共重合ポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0068】特に(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物と、(c)ホウ酸またはホウ酸エステルからなる触媒は、透明性、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調も改良され、高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができる。

50 【0069】このよう触媒を用いるレゾルシンおよび

／または置換レゾルシンを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応は、從来知られている芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応条件と同様な条件下で行なうことができる。

【0070】具体的には、80～250℃、好ましくは100～230℃、さらに好ましくは120～190℃の温度で、0～5時間、好ましくは0～4時間、さらに好ましくは0～3時間、常圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを反応させる。次いで反応系を減圧しながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行ない、最終的には5mmHg以下好ましくは1mmHg以下の減圧下で240～320℃の温度で芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応を行なう。

【0071】上記のような重縮合反応は、連続式で行なってもよく、またバッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

【0072】このようにして得られる共重合ポリカーボネットでは、通常、極限粘度 [ $\eta$ ] が0.2～1.2dl/g、好ましくは0.3～1.0dl/gである。上記のような製造方法は、共重合ポリカーボネットの溶融重縮合に際して、毒性物質であるホスゲンや塩化メチレンなどを用いないで環境衛生上好ましい。

【0073】またこの溶融重縮合によれば、得られる共重合ポリカーボネットにおいて、芳香族ジヒドロキシ化合物構成単位100モル%中、(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシン構成単位が90モル%を超えるような量で(i)レゾルシンまたは置換レゾルシンを使用しても、他の方法、たとえば界面重合法等に比べて、色相、耐水性、耐熱性の優れた共重合ポリカーボネットが得られる。

【0074】本発明に係る共重合ポリカーボネット系樹脂組成物は、上記のような[A]共重合ポリカーボネットと[B]共重合ポリカーボネット[A]以外の他の熱可塑性樹脂とからなる。

【0075】本発明では、このような[B]他の熱可塑性樹脂としては、具体的に、特開平2-247248号公報、特開平2-202545号公報、特開平2-261860号公報、特開平3-199255号公報、特開平3-7758号公報等に記載されている公知の樹脂が挙げられる。より具体的には、レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位を含まないポリカーボネット系樹脂、ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタートなどのポリエスチル系樹脂、ポリスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系樹脂、ポリ

エチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルベンゼン、エチレン-ブロビレン共重合体、エチレン-ブロビレン-ジエン共重合体などのポリオレフィン系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレンなどのジェン系ゴム、ポリアクロニトリル、ポリメタクリロニトリルなどのポリシアノ化ビニル、ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド樹脂、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド樹脂、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体などの芳香族ビニル-ジエン-シアノ化ビニル共重合体、エチレン-グリジルメタクリレート共重合体などの $\alpha$ -オレフィン- $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和グリジルエステル共重合体などの共重合体樹脂などが挙げられる。

【0076】また上記樹脂は、エポキシ基、オキサソリニル基、不飽和カルボキシル基などの官能基が導入されてもよい。これらの樹脂は、1種あるいは2種以上用いられる。

【0077】本発明に係る共重合ポリカーボネット系樹脂組成物は、上記のような[B]他の熱可塑性樹脂を、通常、共重合ポリカーボネット[A]100重量部に対する、1～2000重量部の量で含有している。

【0078】また本発明の共重合ポリカーボネット系樹脂組成物は、これらとともに[C]添加剤を含有していることが好ましい。このような[C]添加剤としては、(イ)  $pK_a$  値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および／または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ) リン化合物、(ハ) エポキシ化合物および(ニ)フェノール系安定剤などが挙げられる。

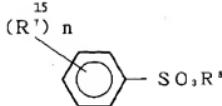
【0079】これらは、単独でも組合せても用いらね、別々にあるいは同時に組成物に添加される。このようないくつかの誘導体としては、(イ)  $pK_a$  値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体としては、具体的に、亜硫酸、硫酸、スルフィン酸系化合物、スルホン酸系化合物およびこれらの誘導体が挙げられる。

【0080】亜硫酸誘導体としては、ジメチル亜硫酸、ジエチル亜硫酸、ジブロビル亜硫酸、ジブチル亜硫酸、ジフェニル亜硫酸などが挙げられる。硫酸誘導体としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジブロビル硫酸、ジブチル硫酸、ジフェニル硫酸などが挙げられる。

【0081】スルフィン酸系化合物としては、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ナフタレンスルフィン酸などが挙げられる。またスルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、下記一般式[V]で表わされる化合物やそれらのアノニウム塩が挙げられる。

【0082】

【化5】



〔0083〕式中、 $R'$  は炭素数1～50の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、 $R'$  は水素または炭素数1～50の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、 $n$  は0～3の整数である。

〔0084〕このようなスルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、具体的に、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸アンモニウムなどのスルホン酸アンモニウム塩などが挙げられる。

〔0085〕さらに上記一般式〔V〕で表されるスルホン酸化合物以外にも、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチルスルホン化スチレン共重合体などのスルホン酸化合物が挙げられる。

〔0086〕本発明では、（イ）イオウ含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体として、上記一般式〔V〕で表されるスルホン酸系化合物およびこの誘導体が好ましい。さらに上記一般式〔V〕において、 $R'$ 、 $R''$  が炭素数1～10の置換脂肪族炭化水素基、 $n$  が0～1の整数である化合物が好ましく用いられ、具体的には、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチルが好ましい。

〔0087〕これらのうちでも、p-トルエンスルホン酸ブチルが好ましい。本発明では、上記のような（イ）p K<sub>a</sub> 値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体は、上記〔A〕共重合ポリカーボネートに対して、0.1～10 ppm、好ましくは0.1～8 ppm、特に好ましくは0.1～5 ppmの量で用いられる。

〔0088〕（ロ）リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ビロリン酸、ボリリン酸、リン酸エステルおよび亜リン酸エ斯特ルが挙げられる。このようなリン酸エ斯特ルとしては、具体的に、たとえば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルベントエリスリチルジホスフェート、トリス

（2-クロロエチル）ホスフェート、トリス（2,3-ジクロロブロビル）ホスフェートなどのトリアルキルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス（ノニルフェニル）ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどが挙げられる。

〔0089〕また亜リン酸エ斯特ルとしては、下記一般式で表される化合物が挙げられる。

P (OR)<sub>3</sub>

（式中、R は脂環族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。これらは同一であっても異なっていてもよい。）

このような式で表される化合物として、たとえば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリス（2-ジクロロブロビル）ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス（エチルフェニル）ホスファイト、トリス（2,4-ジセプチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ヒドロキシフェニル）ホスファイトなどのトリアリールホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのアリールアルキルホスファイトなどが挙げられる。

〔0090〕さらに亜リン酸エ斯特ルとして、ジステアリルベントエリスリチルジホスファイト、ビス（2,4-ジセプチルフェニル）ベントエリスリチルジホスファイトなどが挙げられる。

〔0091〕これらのうち（ロ）リン化合物として、上記一般式で表される亜リン酸エ斯特ルが好ましく、さらに芳香族亜リン酸エ斯特ルが好ましく、特にトリス（2,4-ジセプチルフェニル）ホスファイトが好ましい。

〔0092〕本発明では、上記のような（ロ）リン化合物は、〔A〕共重合ポリカーボネートに対して、通常10～1000 ppm、好ましくは50～500 ppm の量で用いられる。

〔0093〕（ハ）エポキシ化合物としては、1分子中

にエポキシ基を1個以上有する化合物が用いられる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリジルエーテル、アリルグリジルエーテル、*t*-ブチルフェニルグリジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノール-Aグリジルエーテル、テトラブロモビスフェノール-Aグリジルエーテル、フタル酸のジグリジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリジルエステル、ビス-エポキシシクロベンタジエニルエーテル、ビス-エポキシチレンジリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジペート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクタエリエポキシタレート、エポキシ化ポリブタジェン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-*t*-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2-イソブロブレ-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-*t*-ブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル4,5-エポキシシス-1,2-シクロヘキシルカルボキシレート、ジ-*n*-ブチル-3-*t*-ブチル-4,5-エポキシシス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレートなどが挙げられる。

[0094] これらのうち、脂環族エポキシ化合物が好ましく用いられ、特に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートが好ましい。

[0095] 本発明では、このような(ハ)エポキシ化合物は、上記[A]共重合ポリマーにおいて、通常1~2000ppmの量で、好ましくは10~1000ppmの量で用いられる。

[0096] (ニ) フェノール系安定剤としては、具体

的にたとえば、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネット、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-*t*-ブチル)ベンジルマロネット、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールなどが挙げられる。

[0097] 本発明では、上記のような(ニ)フェノール系安定剤は、[A]共重合ポリマーにおいて、通常10~1000ppm、好ましくは50~500ppmの量で用いられる。

[0098] 上記のような本発明に係る共重合ポリカーボネート系樹脂組成物は、レゾルシンまたは置換レゾルシンから誘導される構成単位を含有する共重合ポリカーボネートと他の熱可塑性樹脂とからなりており、從来公知のビスフェノール系ホモポリカーボネートを含有する場合に比べて、特に流动性などの成形性に優れており、色相、表面光沢などの外観に優れた成形体を形成することができる。

[0099] 本発明に係る共重合ポリカーボネート系樹脂組成物は、從来公知の方法で各成分を混練して製造することができる。たとえば各成分をターンブルミキサー、ヘンレスルミキサーなどの高速ミキサーで分散混合した後、押出機、パンパリー-ミキサー、ロール等で溶融混練する方法により適宜製造される。

[0100] 本発明に係る共重合ポリカーボネート系樹脂組成物を製造する際には、重縮合反応が終了して得られる溶融状態にある反応器内または押出機内の反応生成物である[A]共重合ポリカーボネートが溶融状態にある間に、直接、[B]他の熱可塑性樹脂と[C]添加剤とを添加して混練することが好ましい。具体的には、たとえば、反応器内にある重縮合反応で得られた[A]に、[B]と[C]とを添加して共重合ポリカーボネート系樹脂組成物を形成した後、押出機を通してベレタイズしてもよいし、また重縮合反応で得られた[A]が反応器から押出機を通してベレタイズされる間に、[B]と[C]とを添加して、これらを混練して共重合ポリカーボネート系樹脂組成物としてもよい。

[0101] [A]共重合ポリカーボネートに[B]他の熱可塑性樹脂および[C]添加剤を添加する順序は問わない。上記のようにして得られる共重合ポリカーボネート系樹脂組成物は、反応生成物である共重合ポリカーボネート[A]が溶融状態にある間に、上記[B]他の熱可塑性樹脂と[C]添加剤とを添加・混練しているので、得られる樹脂組成物の熱履歴を減らすことができ、色相変化や熱劣化の少ない共重合ポリカーボネート系樹脂組成物を得ることができる。

[0102] また上記のように[C]添加剤すなわち(i) pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物お

より／または該酸性化合物から形成される誘導体、  
(ロ) リン化合物、(ハ) エポキシ化合物あるいは  
(ニ) フェノール系安定剤を上記の量で添加することにより、重複合反応で得られた共重合ポリカーボネート中に残存するアルカリ性触媒が中和あるいは弱められ、またもし(イ)、(ロ) 化合物が過剰に残存しても、これらが(ニ)と反応して中和され、製造(溶融)時の滞留安定性がより向上されており、より品質の向上した共重合ポリカーボネート系樹脂組成物が得られる。

【0103】このような本発明に係る共重合ポリカーボネート系樹脂組成物は、上記のように溶融時の熱安定性が向上されているので、各種添加剤を配合したり、成形するに際して、該共重合ポリカーボネート系樹脂組成物からなるペレットを再溶融しても、特に熱分解が抑制され、分子量が低下しにくく、該共重合ポリカーボネート系樹脂組成物は、溶融しても着色しにくい。

【0104】ささらに本発明に係る共重合ポリカーボネート系樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記のような[C] 添加剤以外の以下に示すような通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帶電防止剤、シリップ剤、アントラッキング剤、滑剤、防錆剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、ガラス繊維などの無機系充填剤などを含有してもよい。

【0105】このような他の添加剤は、上記[C]とともに、溶融状態にある[A]に添加することもできるし、また一旦ペレタイズされた共重合ポリカーボネート系樹脂組成物を再溶融して添加することもできる。本発明では前者の方法が好ましい。

【0106】このような耐熱安定剤としては、具体的には、たとえば、有機オエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤などが挙げられる。チオエーテル系安定剤としては、たとえば、ジラウリル・チオジプロピオネート、ジステアリル・チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ベンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート)などが挙げられる。

【0107】またヒンダードアミン系安定剤としては、たとえば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ベンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、1-[2-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブロビオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、8-ペニジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,2,3-トリアザスピロ[4,5]ウニデンカ-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ベンタメチル-4-ビペリジル)、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジ

ル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。

【0108】これらの耐熱安定剤は、共重合ポリカーボネート100重量部に対して、0.001～5重量部、好ましくは0.005～0.5重量部、さらに好ましくは0.01～0.3重量部。

【0109】このような耐熱安定剤は、固体状で添加してもよく、液体状で添加してもよい。また紫外線吸収剤としては、一般的な紫外線吸収剤が特に限定されずに用いられるが、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などが用いられる。

【0110】サリチル酸系紫外線吸収剤としては、たとえば、フェニルサリシレート、*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレートが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-デシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

【0111】ベンゾトリゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクチルフェニル)ベンゾトリゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3',4',5',6'-テトラヒドロフルタリミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2-ベンゾトリゾール-2-イリ)フェノール]などが挙げられる。

【0112】シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

【0113】紫外線吸収剤は、[A] 100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.005～1.0重量部、さらに好ましくは0.01～0.5重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0114】離型剤としては、一般的な離型剤が特に限  
定されずに用いられる。たとえば、炭化水素系離型剤と  
しては、天然、合成ラバフィン類、ポリエチレンワック  
ス類、フルオロカーボン類などが挙げられる。

【0115】脂肪酸系離型剤としては、ステアリン酸、  
ヒドロキシステアリン酸などの高級脂肪酸、オキシ脂肪  
酸類などが挙げられる。脂肪酸アミド系離型剤とし  
ては、ステアリン酸アミド、エチレンジスチアロアミド  
などの脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド類な  
どが挙げられる。アルコール系離型剤としては、ステア  
リルアルコール、セチルアルコールなどの脂肪族アルコ  
ール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロ  
ール類などが挙げられる。

【0116】脂肪酸エステル系離型剤としては、ブチル  
ステアレート、ベンタエリスリトールテトラステアレート  
などの脂肪族酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価  
アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル類  
などが挙げられる。

【0117】シリコーン系離型剤としては、シリコーン  
オイル類などが挙げられる。これらの離型剤は、【A】  
100重量部に対して、通常、0.001～5重量部、好ましくは0.  
005～1重量部、さらに好ましくは0.  
01～0.5重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0118】着色剤は、顔料であってもよく、染料であ  
ってもよく、また無機系であっても有機系であってもよ  
い。またこれらを組み合わせて用いてよい。無機系着  
色剤として、具体的には、二酸化チタン、ベンガラなど  
の酸化物、アルミニナホワイトなどの水酸化物、硫酸亜鉛  
などの硫化物、セレン化物、樹脂などのフェロシアン化  
物、ジンククロメート、モリブデンレッドなどのクロム  
酸塩、硫酸バリウムなどの硫酸塩、炭酸カルシウムなど  
の炭酸塩、群青などの硅酸塩、マンガンバイオレットな  
どのリン酸塩、カーボンブラックなどの炭素、ブロンズ  
粉やアルミニウム粉などの金属粉着色剤などが挙げられ  
る。

【0119】有機系着色剤としては、具体的には、ナフ  
トルグリーンBなどのニトロソ系、ナフトリエロー  
-Sなどのニトロ系、リソールレッドやボルドー10  
B、ナフトルレッド、クロモタルイエローなどの  
アゾ系、フタロシアニンブルーやファストスカイブル  
ーなどのフタロシアニン系、インダントロンブルーやキナ  
クリドンバイオレット、ジオクサジンバイオレットなど  
の縮合多環系着色剤などが挙げられる。

【0120】着色剤は、【A】100重量部に対して、  
通常 $1 \times 10^{-4}$ ～5重量部、好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～3  
重量部、さらに好ましくは $1 \times 10^{-1}$ ～1重量部の量で  
用いられる。

【0121】さらに充填剤または補強剤としては、一般  
的に広く用いられているものが挙げられ、具体的には、  
炭酸カルシウム、水和アルミナ、クレー、硫酸バリウ

ム、カルシウムシリケート、タルク、マイカ粉などの無  
機系充填剤、ガラス繊維、カーボン繊維、石綿、ナイロ  
ン、アラミド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエ  
チレン、ビニロン等の合成繊維などの補強剤などが挙げ  
られる。

【0122】また共重合ポリカーボネート系樹脂組成物  
が、必要に応じて、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カ  
ルシウム等の離型剤、難燃剤、熱硬化性樹脂とともに用  
いられる場合には、これらとともに、ハイドロキノン、  
t-ブチルカテコール、ナフトキノン、p-ベンゾキノン等  
の硬化安定剤、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等  
の増粘剤などが用いられてもよい。

【0123】これら他の添加剤は、単独であるいは2種  
以上組合せて用いられる。これら添加剤の使用量は、そ  
の用途目的に応じて決定されるが、一般的に、添加剤の  
総量が、全組成物中5～80重量%の量であることが好  
ましい。

#### 【0124】

【発明の効果】本発明に係る共重合ポリカーボネート系  
樹脂組成物は、レゾルシンまたは置換レゾルシンから誘  
導される構成単位を含有する共重合ポリカーボネートと  
他の熱可塑性樹脂とかなっており、通常のビスフェノ  
ール系ホモポリカーボネートを含有する場合に比べて特  
に流动性、溶融安定性などの成形性に優れており、長時  
間に亘って色相安定性、表面光沢性に優れた成形体を形  
成することができる。

【0125】本発明に係る共重合ポリカーボネート系樹  
脂組成物は、共重合ポリカーボネート【A】の組成およ  
び【B】他の熱可塑性樹脂さらに【C】添加剤を、適宜  
調整、選択することにより、自動車用途、電気部品、通  
信機器部品、精密機器、光学用途などの幅広い用途に利  
用される。

【0126】以下本発明を実施例により説明するが、本  
発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0127】

【実施例】本明細書において、共重合ポリカーボネート  
の組成、極限粘度【IV】、末端基の割合および共重合  
ポリカーボネート系樹脂組成物の成形性、外観は、以下  
のようにして測定される。

【0128】【ポリカーボネートの組成割合】<sup>1</sup>H-N  
MRにより、樹脂中の芳香族ジヒドロキシ化合物構成單  
位の割合を測定した。

【0129】【極限粘度【IV】】塩化メチレン中、2  
0°Cでウベロード粘度計を用いて測定した。

【末端基の割合】<sup>13</sup>C-NMRにてフェノール性末端基  
と水酸基末端の割合を測定した。

【0130】【成形性、外観（色相、表面光沢性）】3  
mm厚の射出成形板を成形し、成形しやすさと外観をビ  
スフェノールAのホモポリカーボネートと比較した。

【実施例1】ビスフェノールA（日本ジーイープラスチックス（株）製）0.33キロモルと、蒸留精製後、直接接管にて供給されてきたレゾルシン（三井石油化学工業業株式会社製）0.1キロモルと、ジフェニルカーボネート（エニイ社製）0.44キロモルとを第1の2.5リットル槽型攪拌槽に仕込み、140℃で溶解し、このレベルを保つようにビスフェノールAを毎時0.12キロモル、レゾルシンを毎時0.04キロモル、ジフェニルカーボネートを毎時0.16キロモルずつフィードしながら、この混合溶液を毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ第2の50リットル槽型攪拌槽に送液した。この槽型攪拌槽の温度は180℃に保った。

【0132】触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを毎時0.04モルおよび水酸化ナトリウムを毎時0.00016モル( $1 \times 10^{-4}$ モル/モル-芳香族ジヒドロキシ化合物)添加し、滞留時間が30分となるようレベルを調整し攪拌した。

【0133】次に、この反応溶液を毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ次の第3の温度21.0°C、圧力2000mHgの50リットル槽型攪拌槽に送液した。滞留時間が30分となるようレベルを調整し、フィルターを留出除さなければなり得た。

[0134] 次に、この反応溶液を毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ次の第4の温度24.0°C、圧力15mmHgの5.0リットル槽型攪拌槽に送液した。滞留時間が30分となるようレベルを調整しフェノールを留出除去せながら攪拌した。反応が定常になって得られた反応物の相対粘度 $[\eta]$ は0.15dL/g

1/gであった。

（100 g）の反応物をテフロン袋に封じ、毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0. 16 キロモルずつ速心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ27.0°C, 2 mmHg にコントロールした。蒸発槽下部よりギヤポンプにて29.0°C, 0. 2 mmHg にコントロールされた二軸機械摂拌重合槽（L/D = 3、搅拌回数直角振動 220 毫秒、内容積8リットル）に毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0. 16 キロモル（約40 kPa/時間）ずつ送り込み滞留時間30分にて重合させた。このときの、ポリマーの極限粘度[η]は0. 49 dL/gであり、フェノール末端基と水酸基末端基の割合は5/50/50であった。

〔0136〕次に、溶融状態のまま、このポリマーをギヤポンブにて2軸押出機（ $L/D = 1.5$ 、5、パレル温度28.5°C）に毎時比スピフェノールA換算で0.1、1.6キモル（約40 kg/m<sup>2</sup>時間）ずつ送入し、ポリカーボネート60重量部に対して、ボリプチレンテレフタレート（Valox 315、日本ジイープラスチックス社製）4.0重量部とポリカーボネートに対して、p-トルエンスルホン酸チル1.8 mmトリス（ $\beta$ -ジメチル- $p$ -

チルフェニル)ホスマイト(マーク 2112 : アデカアーガス社製) 3.00 ppm、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)プロピオニートー(マーク A0 50 : アデカアーガス社製) 3.00 ppm、3,4-エポキシクロヘキサカルボン酸-3',4'-エポキシクロヘキシカルボキシレート(セロキサイド 2021P : ダイセル化学社製) 3.00 ppm を連続して混練し、ダイヤを通してストランド状とし、カッターで切断してベレットとした。

10. [0.1.3.7] 結果を表1に示す。

[0138]

【実施例2】実施例1において、レゾルシンを0.22キロモルとビスフェノールAを0.22キロモルを使用した以外は実施例1と同様の方法でペレットを得た。

〔0139〕尚、このときの、共重合ポリカーボネートの極限粘度〔IV〕は0.49dL/gであり、フェノール末端基と水酸基末端基の割合は50/50であった。結果を表1に示す。

[0140]

20 【比較例 1】実施例 1において、レゾルシンを用いずビスフェノール A を 0.44 キロモルを使用した以外は実施例 1 と同様の方法でペレットを得た。

【0141】尚、このときの、ポリカーボネートの極限粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ) は  $0.49 \text{ dL/g}$  であり、フェノール末端基と水酸基末端基の割合は  $50/50$  であった。結果を表1に示す。

[0142]

【実施例3】実施例1において、ポリブチレンテレフタレートのかわりにABS樹脂タフレックス810（三菱モンサント社製）を添加した以外は実施例1と同様の方法でペレットを得た。

【0143】結果を表1に示す。

[ 0 1 4 4 ]

【比較例2】実施例3において、レゾルシンを用いずビスフェノールAを0.44キロモルを使用した以外は実施例3と同様の方法でペレットを得た。

〔0145〕結果を表1に示す。

[0146]

【実施例4】実施例1において、ポリカーボネート80重量部に対し、ポリブチレンテレフタレートのかわりにエチレングリシルメタクリレート共重合体であるボンドファストE（住友化学工業社製）を20重量部添加して同様の操作により、同様の結果を得た。

した以外は美脛例1と同様の方法

[0147]

【比較例3】実施例4において、レゾルシンを用いずビスフェノールAを0.44キロモルを使用した以外は実施例4と同様の方法でペレットを得た。

[0 1 4 9] 結果を表 1 に示す。

50 [0150]

【実施例5】実施例1において、ポリカーボネート80重量部に対し、ポリブチレンテフレタートのかわりに5重量%オキサゾリン系モノマー含有ポリメルメタクリレート（日本触媒工業社製：CX-RPM-1005）を20重量部添加した以外は実施例1と同様の方法でペレットを得た。

【0151】結果を表1に示す。

表1.

\* 【0152】

【比較例4】実施例5において、レゾルシンを用いずビスフェノールAを0.44キロモルを使用した以外は実施例5と同様の方法でペレットを得た。

【0153】結果を表1に示す。

【0154】

\* 【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例2	実施例4	比較例3
ポリカーボネートの組成（モル比） レゾルシン/ビスフェノールA	25/75	50/50	0/100	25/75	0/100	25/75	0/100
ポリマーの割合（重量%）							
ポリカーボネート	60	60	60	60	60	80	80
ポリブチレンテフレタート	40	40	40			40	40
AES樹脂			1				
エチレン-グリジル メタクリレート共重合体						20	20
オキサゾリニル基含有 ポリメルメタクリレート							
成形性	良好	良好	実施例1、2 より劣る	良好	実施例3 より劣る	良好	実施例4 より劣る
外観	良好	良好	実施例1、2 より劣る	良好	実施例3 より劣る	良好	実施例4 より劣る

【0155】

【表2】

表1.（試験）

	実施例5	比較例4
ポリカーボネートの組成（モル比） レゾルシン/ビスフェノールA	25/75	0/100

ポリマーの割合（重量%）

ポリカーボネート 80 80

ポリブチレンテフレタート

AES樹脂

エチレン-グリジル  
メタクリレート共重合体

オキサゾリニル基含有 ポリメルメタクリレート	20	20
成形性	良好	実施例5 より劣る
外観	良好	実施例5 より劣る

フロントページの続き

(51)Int.C1.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K	K K L	7242-4J		
5/36	K K M	7242-4J		
5/49	K K M	7242-4J		
5/55				